

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-334203

(43)Date of publication of application : 02.12.1994

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 05-120125

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 21.05.1993

(72)Inventor : MIMURA TOSHIHIKO

TAKADA KENJI

FUJISAKI TATSUO

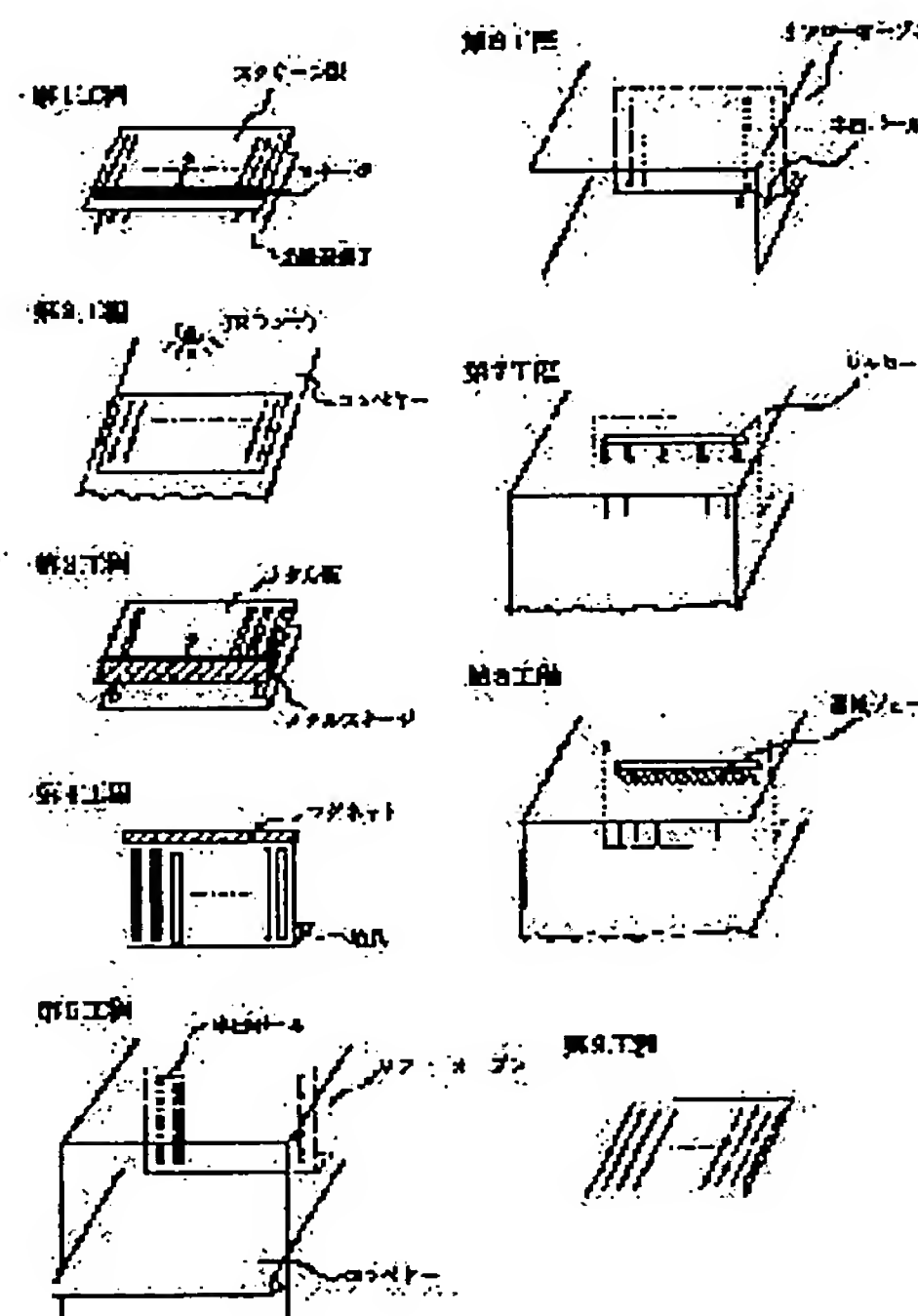
TSUZUKI KOJI

(54) FORMATION OF PHOTOVOLTAIC ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To allow stabilized formation of a photovoltaic element having high mechanical strength and equipped with a low resistance current collecting electrode.

CONSTITUTION: In the method for forming a photovoltaic element wherein a linear current collection electrode comprising at least two conductive layers is formed on the electrode forming face (photoelectric conversion layer or transparent conductive layer), a first conductive layer is formed in linear pattern on the electrode forming face using a conductive paste. A second conductive pattern wider than the linear pattern is then formed using a low melting point metal exhibiting wettability not for the electrode forming face but for the first conductive layer. The second conductive layer is then thermally fused while inclining in the longitudinal direction of the linear pattern thus forming a low melting point metal layer having uniform shape.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the formation approach of an optical generation-of-electrical-energy component with the straight-line-like current collection electrode which becomes the electrode forming face (a photo-electric-conversion layer or transference conductive layer) of an optical generation-of-electrical-energy component from the conductive layer more than two-layer at least Use conductive paste for said electrode forming face, and the 1st conductive layer of a straight-line-like pattern is formed. Then, the low-melt point metal which has wettability to this 1st conductive layer, and does not have wettability to said electrode forming face is used. the formation approach of the optical generation of electrical energy component which carry out heating fusion of said 2nd conductive layer where an inclination be attach to the longitudinal direction of said straight line-like pattern, and be characterize by forming the low-melt point metal layer of a homogeneity configuration after forming the 2nd conductive layer broader than said straight line-like pattern.

[Claim 2] The formation approach of the optical generation-of-electrical-energy component according to claim 1 characterized by arranging a low resistance metal with wettability on said 1st conductive layer or the 2nd conductive layer to said low-melt point metal before forming the 2nd conductive layer which consists of said low-melt point metal, or after forming.

[Claim 3] The formation approach of the optical generation-of-electrical-energy component according to claim 1 or 2 characterized by spraying a gas and removing the melting low-melt point metal which accumulated in the lower limit section of said straight-line-like pattern in case heating fusion of said 2nd conductive layer is carried out.

[Claim 4] The formation approach of an optical generation-of-electrical-energy component given in any 1 term of claims 1-3 characterized by giving an oscillatory wave and removing the melting low-melt point metal which accumulated in the lower limit section of said straight-line-like pattern in case heating fusion of said 2nd conductive layer is carried out.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially this invention relates to the formation approach of the electrode for current collection of an optical generation-of-electrical-energy component with respect to the formation approach of an optical generation-of-electrical-energy component.

[0002]

[Description of the Prior Art] The conventional example of the amorphous solar cell which is a typical optical generation-of-electrical-energy component is shown in drawing 6 . In drawing 6 , from a light-receiving side, the light which carried out incidence passes the transparence electric conduction film (ITO) 602, and photo electric conversion is carried out in the amorphous silicon layer 603. Although the charge which photo electric conversion was carried out and was generated is brought together in said ITO, since it is high compared with $1 \times 10^{-3} \text{ohmcm}$, a metal, etc., series resistance will become large and, as for conversion efficiency, a volume resistivity will also fall to the top where thickness of ITO is as thin as 70nm. in order [then,] to collect charges efficiently -- usually -- an ITO top -- low -- a current collection electrode [***] is formed.

[0003] On the substrate of the stainless steel 605 grade which formed the reflecting layer 604 in the front face, an amorphous solar cell decomposes material gas, such as a silane, by glow discharge etc., deposits an a-Si photo-electric-conversion layer, forms the transparence conductive layer 602 and the current collection electrode 601 on it further, and is produced. The deposition temperature of a-Si is usually around 300 degrees C, and when it processes at temperature higher than deposition temperature after a-Si deposition, it has the problem that the property of a-Si deteriorates. Therefore, the sintering mold conductive paste of low resistance usually used with a crystal system solar battery cannot be used for the current collection electrode of an amorphous solar cell, but, generally the method of imprinting on ITO, being about 200-degree C low temperature, and stiffening an electrode pattern at a hot-air-drying furnace etc., for 20 to 30 minutes is used by the screen-stencil using a stencil screen etc. of this using polymer mold conductive paste. Generally the conductive paste to which mono dispersion of the electric conduction particle (1-5 micrometers) created with the wet reduction precipitation method etc. to resin, such as polyester, polyimide, epoxy, and a phenol, was carried out by 3 roll mills etc. is used at polymer mold conductive paste.

[0004] The current collection electrode shown in drawing 6 is carried out in this way, and is formed, and the line breadth of 300 micrometers and the thing of about 10 micrometers of thickness are put in practical use now.

[0005] The conductivity of polymer mold conductive paste is produced by contact of the electric conduction particle distributed in resin. Therefore, unlike the sintering mold conductive paste to which a glass frit is dissolved and joining of the electric conduction particle is carried out at the 500 degrees C - 800 degrees C elevated temperature which a crystal system solar battery is sufficient as, and is used, since the volume resistivity is as high as $3 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-5} \text{ohmcm}$ a single figure, resistance of a current collection electrode becomes large and the resistance loss of conversion efficiency tends to become large.

[0006] Furthermore, in order to raise the property of a solar battery, it is required to reduce protection from light by the current collection electrode. For this reason, if thinning of a current collection electrode is performed, it will see according to increase of printing unevenness etc., and the upper volume resistivity will get still worse. For example, about line breadth, if thinning is performed to 100 micrometers from 300 micrometers, the volume resistivity of the appearance will become high with 5 times from 3 times.

[0007] In order to solve such a problem, this invention person performed examination which carries out the padding of the solder with a more low volume resistivity on this polymer mold conductive paste. While low resistance-ization of a current collection electrode can be attained, it is effective in suppressing the rise of the volume resistivity on the appearance produced from printing unevenness by the bridge nature of solder. In order to carry solder on polymer mold conductive paste at homogeneity, the approach immersed in about 230-degree C melting solder (Sn63%Pb37%) is effective. Solder is not damp at all in ITO, and this uses for conductive paste the description of getting wet. That is, if liquefied flux is applied to the current collection electrode surface formed of said screen-stencil by a spray cell sir etc. and this is immersed in said melting solder, a solder layer will be formed only for a current collection electrode top with conductive paste.

[0008] however -- the film thin on a polymer type *****-strike by this approach -- it cannot form -- enough -- low -- it turned out that it is difficult to form a current collection electrode [****]. In case this was pulled and raised from melting solder, in order that it might turn out that the viscosity of the melting solder itself is the result of restricting the amount of solder which remains on PORIMA mold conductive paste and it might solve this, this invention person proposed the approach of printing cream solder on PORIMA mold conductive paste, and carrying out melting of it as an approach twisting the need for a raising process, (Heisei 4 patent application No. 273973).

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the above-mentioned approach, as shown in drawing 7, when it was going to form the solder layer of the thick peak in the straight-line-like current collection electrode using cream solder, the solder which exceeded the amount of saturation solder depending on formation conditions concentrated in the one section of a current collection electrode, and the problem that a solder ball was formed arose. This is a phenomenon produced since there is a limitation in the amount of solder which gets on the fixed area of the member which has fixed wettability, and the solder ball which was generated on the current collection electrode for this reason degrades the mechanical strength of the current collection electrode itself sharply, and it has the problem of destroying a current collection electrode, in the covering process of a subsequent solar battery.

[0010] the above situation -- setting -- this invention -- the above-mentioned solder ball -- removing -- a mechanical strength -- large -- and -- low -- it aims at offering the formation approach of the optical generation-of-electrical-energy component which is stabilized and can form the optical generation-of-electrical-energy component which has a current collection electrode [****].

[0011]

[Means for Solving the Problem] In the formation approach of an optical generation-of-electrical-energy component with the straight-line-like current collection electrode with which the formation approach of the optical generation-of-electrical-energy component of this invention becomes the electrode forming face (a photo-electric-conversion layer or transparence conductive layer) of an optical generation-of-electrical-energy component from the conductive layer more than two-layer at least Use conductive paste for said electrode forming face, and the 1st conductive layer of a straight-line-like pattern is formed. Then, the low-melt point point metal which has wettability to this 1st conductive layer, and does not have wettability to said electrode forming face is used. After forming the 2nd conductive layer broader than said straight-line-like pattern, where an inclination is attached to the longitudinal direction of said straight-line-like pattern, heating fusion of said 2nd conductive layer is carried out, and it is characterized by forming the low-melt point point metal layer of a homogeneity configuration.

[0012] Furthermore, before forming the 2nd conductive layer which consists of said low-melt point point metal, or after forming, it is characterized by arranging a low resistance metal with wettability on said 1st conductive layer or the 2nd conductive layer to said low-melt point point metal.

[0013] Moreover, in case heating fusion of said 2nd conductive layer is carried out, it is desirable to spray a gas, and to remove the melting low-melt point point metal which accumulated in the lower limit section of said straight-line-like pattern, or to give and remove an oscillatory wave.

[0014]

[Function] By the pattern broader than the PORIMA mold conductive paste (the 1st conductive layer) formed in the shape of a straight line on ITO After forming the 2nd conductive layer using the cream containing low-melt point point metals, such as cream solder, etc., fix and for example, by carrying out heating fusion so that an inclination may be attached to the longitudinal direction of a straight-line-like pattern Falling, the lump (it is henceforth called a solder ball) of the melting low-melt point point metal generated in the upper part of a pattern absorbs the solder ball which exist on a pattern, and falls to the lower part. Moreover, the remaining solder ball which does not fall in the lower limit section can be removed by spraying the Ayr knife uniform-pressure air, or giving an oscillatory wave. Consequently, a solder ball is swept away and can obtain the straight-line-like current collection electrode of a homogeneity configuration. Moreover, since the ingredient with which a low-melt point point metal is not damp with ITO is chosen, a low-melt point point metal does not remain on ITO.

[0015] As mentioned above, this invention can use positively the solder ball generated on an electrode at the time of melting, and can remove the low-melt point point metal saturated with moving it along with a straight-line-like pattern with gravity on conductive paste. For this reason, it becomes possible to stabilize and form the low-melt point point metal layer of the thick peak of homogeneity thickness on conductive paste. Consequently, while being able to suppress decline in the conversion efficiency resulting from resistance of a current collection electrode and being able to attain efficient-ization of an optical generation-of-electrical-energy component, the mechanical strength of a current collection electrode can improve and can attain the improvement in dependability of an optical generation-of-electrical-energy component, and low cost-ization. .

[0016] In addition, in this invention, especially the class of low-melt point point metal which forms the class and the 2nd conductive layer of the conductive paste used as the 1st conductive layer is not limited. As conductive paste, an electrode forming face and an adhesive property are high, and wettability should be just good to a low-melt point point metal. A silver paste, a ****-strike, a nickel paste, a golden paste, a tin paste, a palladium *-strike, a lead paste, and the above-mentioned ingredient are alloyed, it plates, and, specifically, the polymer type *****-strike which carried out inclination distribution is mentioned. Moreover, as long as sintering is possible in the temperature requirement which does not spoil greatly the property of an optical generation-of-electrical-energy component other than these polymers mold conductive paste, a sintering mold paste may be used. It cannot be overemphasized that a low-melt point point metal is the thing of a low-melt point point from the 1st conductive layer and low resistance metal, and solder is used suitably and it can be used also in solder also about solder, such as not only the so-called Sn-Pb system but Sn radical system, In radical system, and Pb radical.

[0017] Furthermore, the structure of a current collection electrode is not restricted to what consists of a low-melt point point metal layer and a conductive paste layer, either. For example, it can be used also about what has low resistance metal layers other than a conductive paste layer and a low-melt point point metal layer, such as copper and nickel. Much more low resistance-ization of a current collection electrode is attained by this, and the optical generation-of-electrical-energy component which has higher conversion efficiency can be obtained.

[0018]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained more to a detail, this invention is not limited to these examples.

[0019] (Example 1) Drawing 1 is the schematic diagram showing the formation process of the current collection electrode in this invention. Hereafter, the formation approach of a solar battery is explained in order of a process. In addition, the approach that the production approach to the electrode forming face (ITO) of a solar battery is well-known is used.

[0020] The 1st process: The polymer mold Ag plating copper paste of the line breadth of 200 micrometers and the straight-line-like pattern of 20 micrometers of thickness was imprinted on the ITO side of a solar battery with the screen printer using the screen version of 30 micrometer wire size of printing stainless steel ** of the conductive paste by screen-stencil, 300 meshes, and 10 micrometers of emulsion thickness.

[0021] The 2nd process: IR heating furnace adjusted to cure 200 degree-C**20 degree C by IR heating furnace performed heating for 5 minutes. In addition, the temperature up for 1 minute was carried out to the preheating of a base material using the hot plate.

[0022] The 3rd process: After performing alignment with said straight-line-like pattern using the metal version of 100 micrometers of printing thickness of the cream solder by the metal version printing, similarly the straight-line-like pattern with a line breadth of 1000 micrometers was printed with cream solder on conductive paste with the screen printer. Sn63%Pb37% of thing was used for cream solder. Moreover, the thing of a backwashing-by-water mold was used for the flux blended.

[0023] The 4th process: Set be a solar battery up (immobilization of fixture HE).

The inclination was attached to the longitudinal direction of said straight-line-like pattern to the straight-line-like pattern formed by said printing, the solar battery was put, and it fixed to the fixture with the magnet etc.

[0024] The 5th process: The solar battery fixed at the 4th process of heating melting by the reflow was fed into the reflow oven adjusted to every fixture degrees C [250 degrees C] **10 degrees C, and heating melting of the cream solder was carried out. the cream solder with which the warm air in a reflow was printed by the solar battery -- melting of near the bottom is carried out first, melting of the upper cream solder is carried out one by one, and a solder ball is generated. The topmost solder ball falls along with the printing pattern of conductive paste with own weight, absorbs the solder ball generated the middle, grows large further, and is concentrated at the lowest edge of a printing pattern. In addition, the fall rate at this time can be adjusted with the inclination of a printing pattern and a fixture. Moreover, the high thing of the fluidity of the solder at the time of this melting is desirable, and, as for melting temperature, for that purpose, it is desirable that it is 230 degrees C or more.

[0025] The 6th process: After exclusion melting of the edge solder ball by vibration, in order to remove the melting solder ball concentrated at the lower edge of a printing pattern, to the fixture, the oscillatory wave was crawled by vibrator etc. and the solder ball was crawled off by delivery and vibration.

[0026] The 7th process: In order to wash the flux contained in the washing cream solder of the flux by shower rinsing, the solar battery was carried in to the shower room using the pure water which removed excessive ion the whole fixture with ion exchange resin. In addition, the wash water flow rate of this example was considered as a part for 10l./.

[0027] The 8th process: The warm air of about 80 degrees C of desiccation by warm air blow was hit to the electrode surface of a solar battery about 5 minutes, and the pure water adhering to a solar battery was dried.

[0028] The 9th process: Remove the removal solar battery of a fixture from a fixture, and reuse a fixture at the 4th process again.

[0029] There is no solder ball in the current collection electrode formed with the above procedure, and the current collection electrode of width of face of 200 micrometers and a homogeneity configuration with a thickness of 80 micrometers was obtained. Moreover, when the bending test was performed, compared with the conventional solar battery, it turned out that a mechanical strength is strong.

[0030] (Example 2) The 2nd example by this invention is explained below.

[0031] Drawing 2 and 3 are the schematic diagrams showing the formation process of the current collection electrode in this invention. Hereafter, supplementary information is carried out

about each process.

[0032] The 1st process: The polymer type silver inclination distribution copper paste (Asahi Chemical 6593) of the line breadth of 200 micrometers and the straight-line-like pattern of 30 micrometers of thickness was imprinted on the ITO side of a solar battery with the screen printer using the screen version of 30 micrometer wire size of printing stainless steel ** of the conductive paste by screen-stencil, 300 meshes, and 10 micrometers of emulsion thickness.

[0033] The 2nd process: IR heating furnace adjusted to cure 200 degree-C**20 degree C by IR heating furnace performed heating for 5 minutes. In addition, the temperature up for 1 minute was carried out to the preheating of a base material using the hot plate.

[0034] The 3rd process: After performing alignment with said pattern using the screen version of 50 micrometer wire size of printing stainless steel ** of the cream solder by screen-stencil, 80 meshes, and 30 micrometers of emulsion thickness, similarly the straight-line-like pattern with a line breadth of 1000 micrometers was printed with cream solder on conductive paste with the screen printer. Sn63%Pb37% of thing was used for cream solder. Moreover, the thing of the backwashing-by-water mold of a non-halogen was used for the flux blended.

[0035] The 4th process: The solar battery was fixed to the conveyor so that said rail and a straight-line-like electrode pattern might intersect the conveyor oven which has two rails shown in heating melting drawing 3 in conveyor oven. Two rails of a conveyor are the structure which adsorbs a solar battery with a magnet etc., and have the structure where a straight-line-like pattern inclines in a heating unit further. Heating melting of the cream solder is carried out by this heating unit. There is a hot plate in the lower-berth side of a rail, and the cream solder printed by the solar battery begins melting near the hot plate, carries out melting of the upper cream solder one by one, and generates a solder ball. The topmost solder ball falls along with the printing pattern of conductive paste with own weight, absorbs the solder ball generated on the way, grows large further, and is concentrated at the lowest edge of a printing pattern. In addition, the fall rate at this time can be adjusted by the fall of two rails. Moreover, at the time of heating melting, the high thing of the fluidity of solder is desirable, and, as for melting temperature, for that purpose, it is desirable that it is 230 degrees C or more.

[0036] The 5th process: After exclusion melting of an edge solder ball with the Ayr knife, in order to remove the melting solder ball concentrated in the lower part of a printing pattern, right under is made to generate a powerful hot blast style from right above, and the solder ball was crawled off with the pneumatic pressure.

[0037] The 6th process: In order to wash the flux contained in the washing cream solder of the flux by shower rinsing, the solar battery was carried in to the shower room using the pure water which removed excessive ion by conveyor with ion exchange resin.

[0038] The 7th process: The warm air of about 80 degrees C of desiccation by warm air blow was hit to the electrode surface of a solar battery about 5 minutes, and the pure water which has adhered the solar battery was dried.

[0039] According to the above process, the current collection electrode of the thick peak was obtained in the homogeneity configuration like the example 1.

[0040] Moreover, according to this example, by conveyor itself, in order to generate fall, a fixture is not needed for immobilization of a solar battery. Therefore, a process can be shortened more to an example 1.

[0041] (Example 3) In this example, as shown in drawing 4, the current collection electrode which consists of a conductive paste layer, a solder layer, and a metal layer was formed. Drawing 5 is the schematic diagram showing the process of this example, and explains each process below.

[0042] The 1st process: The polymer mold nickel paste of the line breadth of 150 micrometers and the straight-line-like pattern of 20 micrometers of thickness was imprinted on the ITO side of a solar battery with the screen printer using the screen version of 30 micrometer wire size of printing stainless steel ** of the conductive paste by screen-stencil, 300 meshes, and 10 micrometers of emulsion thickness.

[0043] The 2nd process: IR heating furnace adjusted to cure 200 degree-C**20 degree C by IR heating furnace performed heating for 5 minutes. In addition, the temperature up for 1 minute

was carried out to the preheating of a base material using the hot plate.

[0044] The 3rd process: After performing alignment with said pattern using the metal version of 100 micrometers of printing thickness of the cream solder by the metal version printing, similarly the straight-line-like pattern with a line breadth of 1000 micrometers was printed with cream solder on conductive paste with the screen printer. Sn63% Pb37 and flux used the thing of the backwashing-by-water mold of 0.2% of halogen content for cream solder.

[0045] The 4th process: The alignment of a slot and an electrode pattern was taken to the fixture which has many slots shown in fixed drawing 5 to the fixture of a solar battery, and the solar battery was fixed to it.

[0046] The 5th process: There was it along the slot of a majority of copper wiring wires, wiring of the copper wire of 100 micrometers of wire sizes was carried out on the electrode pattern, and temporary immobilization of the wire was carried out at the fixture using adhesives.

[0047] The 6th process: To the conveyor oven which has two rails shown in heating melting drawing 3 in conveyor oven, fix a solar battery to a conveyor the whole fixture so that said rail and a straight-line-like electrode pattern may cross. Two rails of a conveyor are the structure which adsorbs a fixture with a magnet etc., and fall was further established in the heating unit. Here, heating melting of the cream solder is carried out. There is a hot plate in the lower-berth side of a rail, and the cream solder printed by the solar battery begins melting near the hot plate, carries out melting of the upper cream solder one by one, and generates a solder ball. The topmost solder ball falls along with the printing pattern of conductive paste with own weight, absorbs the solder ball generated on the way, grows large further, and is concentrated at the lowest edge of a printing pattern. In addition, the fall rate at this time can be adjusted by the fall of two rails. Moreover, at the time of heating melting, the high thing of the fluidity of solder is desirable, and, as for melting temperature, for that purpose, it is desirable that it is 230 degrees C or more.

[0048] The 7th process: After exclusion melting of an edge solder ball with the Ayr knife, in order to remove the melting solder ball concentrated at the edge of a printing pattern, right under is made to generate a powerful hot blast style from right above, and the solder ball was crawled off with the pneumatic pressure.

[0049] The 8th process: In order to wash the flux contained in the washing cream solder of the flux by shower rinsing, the solar battery was carried in to shower room - using the pure water which removed excessive ion by conveyor with ion exchange resin.

[0050] The 9th process: The warm air of about 80 degrees C of desiccation by warm air blow was hit to the electrode surface of a solar battery about 5 minutes, and the pure water adhering to a solar battery was dried.

[0051] The 10th process: Cut a wire at the both ends of the cut of a wire, and the removal solar battery of a fixture, and remove a solar battery from a fixture. The removed fixture is reused at the 4th process of after removal in adhesives.

[0052] The current collection electrode produced by the above is a homogeneity configuration like examples 1 and 2, and resistance became still smaller compared with examples 1 and 2.

[0053] this example -- a solder layer top -- further -- low -- since a metal layer [****] can be prepared, low resistance-ization of a current collection electrode can be attained further, and further efficient-ization of an optical generation-of-electrical-energy component can be attained.

[0054]

[Effect of the Invention] As stated above, it becomes possible to be stabilized and to form homogeneity, a detail, low resistance, and the high current collection electrode of mechanical strength by this invention. Consequently, it becomes possible to offer high conversion efficiency, low-cost-izing, and a highly reliable optical generation-of-electrical-energy component.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram showing the 1st example by this invention.

[Drawing 2] It is the schematic diagram showing the 2nd example by this invention.

[Drawing 3] It is the schematic diagram showing the conveyor oven used for the 2nd example.

[Drawing 4] It is the cutting sectional view of the amorphous solar cell which has the current collection electrode which consists of a conductive paste layer, a solder layer, and a metal layer.

[Drawing 5] It is the schematic diagram showing the 3rd example by this invention.

[Drawing 6] It is the cutting sectional view showing the conventional amorphous solar cell.

[Drawing 7] It is the cutting sectional view of amorphous solar **** with the current collection electrode which consists of a conductive paste layer and a solder layer.

[Description of Notations]

401 701 Solder layer,

402 702 Conductive paste layer,

403 Metal Layer,

404, 602, 704 Transparence electric conduction film,

601 Current Collection Electrode,

603 Amorphous Silicon Layer,

604 Reflecting Layer,

605 Stainless Plate (Base Material),

703 Solder ball .

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-334203

(43)公開日 平成6年(1994)12月2日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 L 31/04

識別記号

庁内整理番号

7376-4M

F I

H 0 1 L 31/ 04

技術表示箇所

M

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平5-120125

(22)出願日

平成5年(1993)5月21日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 三村 敏彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 高田 健司

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 藤崎 達雄

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 福森 久夫

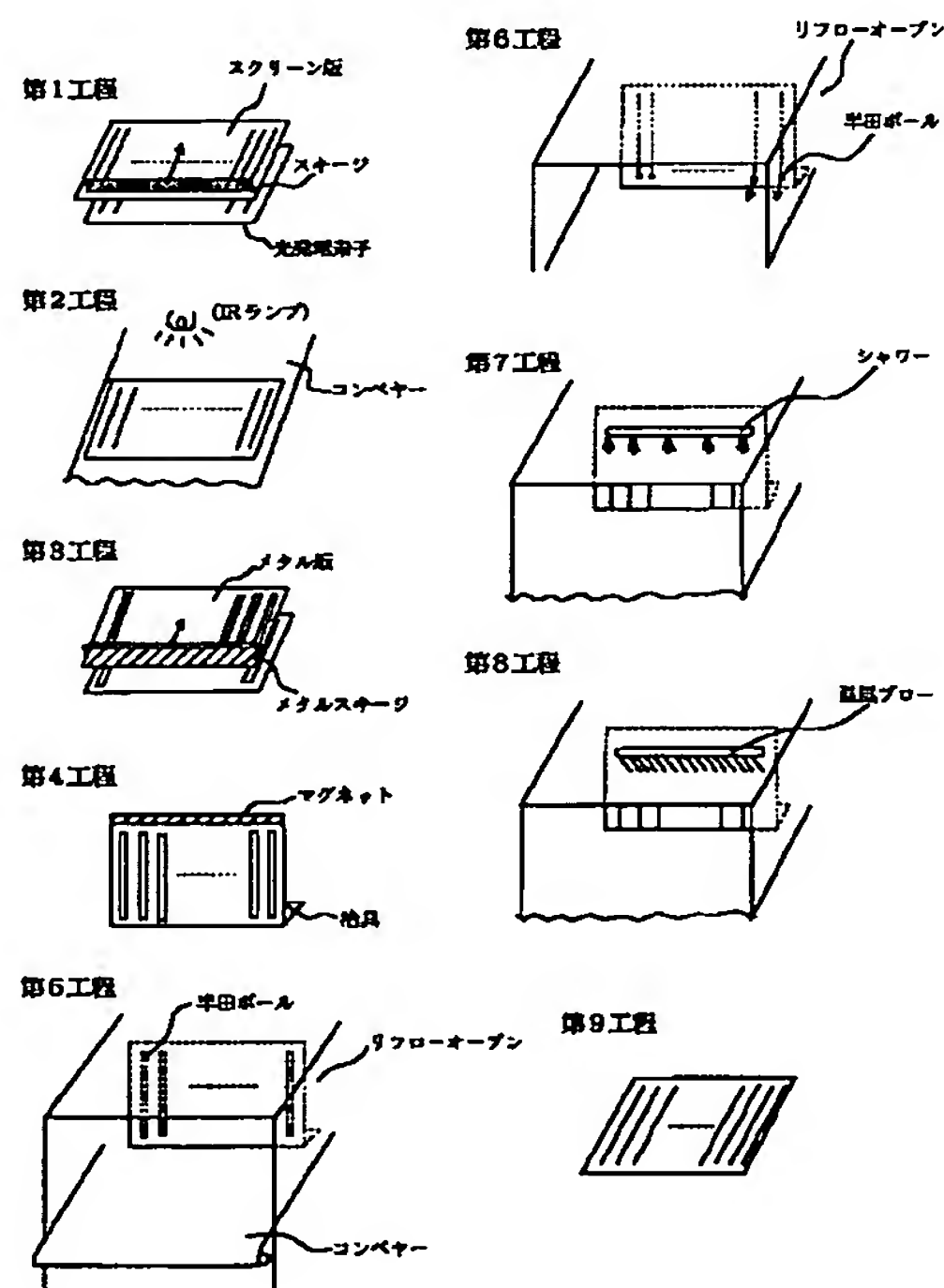
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光発電素子の形成方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、機械的強度が大きく、且つ低抵抗な集電電極を有する光発電素子を安定して形成できる光発電素子の形成方法を提供することを目的とする。

【構成】 光発電素子の電極形成面（光電変換層または透明導電層）に少なくとも2層以上の導電層からなる直線状集電電極を有する光発電素子の形成方法において、前記電極形成面に導電ペーストを用いて直線状パターンの第1の導電層を形成し、続いて該第1の導電層に対し濡れ性を有し且つ前記電極形成面に対しては濡れ性の無い低融点金属を用い、前記直線状パターンより幅広の第2の導電層を形成した後、前記直線状パターンの長手方向に傾斜を付けた状態で前記第2の導電層を加熱溶融して、均一形状の低融点金属層を形成することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光発電素子の電極形成面（光電変換層または透明導電層）に少なくとも 2 層以上の導電層からなる直線状集電電極を有す光発電素子の形成方法において、前記電極形成面に導電ペーストを用いて直線状パターンの第 1 の導電層を形成し、続いて該第 1 の導電層に対し濡れ性を有し且つ前記電極形成面に対しては濡れ性の無い低融点金属を用い、前記直線状パターンより幅広の第 2 の導電層を形成した後、前記直線状パターンの長手方向に傾斜を付けた状態で前記第 2 の導電層を加熱溶融して、均一形状の低融点金属層を形成することを特徴とする光発電素子の形成方法。

【請求項 2】 前記低融点金属からなる第 2 の導電層を形成する前または形成した後に、前記低融点金属に対し濡れ性を有す低抵抗金属を前記第 1 の導電層または第 2 の導電層上に配置することを特徴とする請求項 1 に記載の光発電素子の形成方法。

【請求項 3】 前記第 2 の導電層を加熱溶融する際、前記直線状パターンの下端部にたまった溶融低融点金属を気体を吹き付けて除去することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光発電素子の形成方法。

【請求項 4】 前記第 2 の導電層を加熱溶融する際、前記直線状パターンの下端部にたまった溶融低融点金属を振動波を与えて除去することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の光発電素子の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光発電素子の形成方法に係わり、特に光発電素子の集電用電極の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 図 6 に、代表的な光発電素子であるアモルファス太陽電池の従来例を示す。図 6 において、受光面より、入射した光は、透明導電膜（ITO）602 を通過し、アモルファス Si 層 603 で光電変換される。光電変換されて発生した電荷は、前記 ITO に集められるが、ITO は膜厚が 70 nm と薄い上に、体積抵抗率も $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ と金属等に比べて高いため、直列抵抗は大きくなって変換効率は低下してしまう。そこで、効率よく電荷を集めるために、通常 ITO 上に低抵抗な集電電極が形成される。

【0003】 アモルファス太陽電池は、例えば表面に反射層 604 を設けたステンレス 605 等の基板の上にシラン等の原料ガスをグロー放電等で分解して a-Si 光電変換層を堆積し、更にその上に透明導電層 602、集電電極 601 を形成して作製される。a-Si の堆積温度は通常 300℃前後であり、a-Si 堆積後に堆積温度よりも高い温度で処理すると a-Si の特性が劣化するという問題がある。そのため、アモルファス太陽電池の集電電極は、通常結晶系太陽電池で用いられる低抵抗

の焼結型導電ペーストを用いることはできず、ポリマー型導電ペーストを用い、これをステンシルスクリーン等を用いたスクリーン印刷によって電極パターンを ITO 上に転写し、熱風乾燥炉等により 200℃ぐらいの低温で、20～30 分硬化させる方法が一般に用いられる。ポリマー型導電ペーストには、一般的にポリエステル、ポリイミド、エポキシ、フェノール等の樹脂に湿式還元沈澱法等で作成した導電粒子（1～5 μm）を 3 本ロールミル等で単分散させた導電ペーストが用いられる。

【0004】 図 6 に示した集電電極はこのようにして形成されたものであり、線幅 300 μm、膜厚 10 μm 程度のものが現在実用化されている。

【0005】 ポリマー型導電ペーストの導電性は、樹脂中に分散された導電粒子の接触によって生じるものである。そのため、結晶系太陽電池でよく用いられる 500℃～800℃の高温で、ガラスフリットを溶解させ導電粒子が溶着される焼結型導電ペーストと違い、その体積抵抗率は $3 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ と一桁高いため、集電電極の抵抗は大きくなって変換効率の抵抗損失は大きくなる傾向がある。

【0006】 さらに、太陽電池の特性を向上させるためには、集電電極による遮光を低減することが必要である。このために集電電極の細線化を行うと、印刷むら等の増大により見かけ上の体積抵抗率はさらに悪くなる。例えば、線幅を 300 μm から 100 μm に細線化を行うと、その見かけの体積抵抗率は 3 倍から 5 倍と高くなってしまう。

【0007】 このような問題を解決するために、本発明者は、このポリマー型導電ペーストの上に、より体積抵抗率の低い半田を肉盛りする検討を行った。集電電極の低抵抗化を図れると同時に半田のブリッジ性により印刷むらから生じる見かけ上の体積抵抗率の上昇を抑える効果がある。半田をポリマー型導電ペーストの上に均一にのせるには、230℃程度の溶融半田（Sn63% Pb37%）に浸漬する方法が有効である。これは、半田は ITO には全く濡れず、かつ導電ペーストには濡れるという特徴を利用したものである。即ち、前記スクリーン印刷によって形成された集電電極面にスプレーフラクサー等により液状フラックスを塗布し、これを前記溶融半田に浸漬すると、導電ペーストのある集電電極上のみ半田層が形成される。

【0008】 しかし、この方法では、ポリマー型導電ペースト上に薄い膜しか形成できず、十分に低抵抗な集電電極を形成することは難しいことが分かった。これは、溶融半田からひきあげる際に、溶融半田そのものの粘性が、ポリマー型導電ペースト上に残る半田量を制限してしまう結果であることが分かり、これを解決するために、本発明者は引き上げ工程の必要のない方法として、クリーム半田をポリマー型導電ペースト上に印刷しそれを溶融させる方法を提案した（平成 4 年特許願第 273

973号)。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記方法には、図7に示すように、クリーム半田を用いて直線状の集電電極に厚盛りの半田層を形成しようとする、形成条件によっては飽和半田量を超えた半田が集電電極の1部に集結し、半田ボールが形成されるという問題が生じた。これは、一定の濡れ性を有する部材の一定面積上にのる半田量には限界があるために生じる現象であり、このため集電電極上に発生した半田ボールが集電電極そのものの機械強度を大幅に劣化させ、その後の太陽電池の被覆工程において、集電電極を破壊してしまうという問題がある。

【0010】以上の状況において、本発明は、上記半田ボールを除去し、機械的強度が大きく、且つ低抵抗な集電電極を有する光発電素子を安定して形成することができる光発電素子の形成方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の光発電素子の形成方法は、光発電素子の電極形成面（光電変換層または透明導電層）に少なくとも2層以上の導電層からなる直線状集電電極を有す光発電素子の形成方法において、前記電極形成面に導電ペーストを用いて直線状パターンの第1の導電層を形成し、続いて該第1の導電層に対し濡れ性を有し且つ前記電極形成面に対しては濡れ性の無い低融点金属を用い、前記直線状パターンより幅広の第2の導電層を形成した後、前記直線状パターンの長手方向に傾斜を付けた状態で前記第2の導電層を加熱溶融して、均一形状の低融点金属層を形成することを特徴とする。

【0012】更に、前記低融点金属からなる第2の導電層を形成する前または形成した後に、前記低融点金属に対し濡れ性を有す低抵抗金属を前記第1の導電層または第2の導電層上に配置することを特徴とする。

【0013】また、前記第2の導電層を加熱溶融する際、前記直線状パターンの下端部にたまった溶融低融点金属を気体を吹き付けて除去するか、あるいは振動波を与えて除去することが望ましい。

【0014】

【作用】ITO上に直線状に形成されたポリマー型導電ペースト（第1の導電層）よりも幅広のパターンで、例えばクリーム半田等低融点金属を含有するクリーム等を用いて第2の導電層を形成した後、直線状パターンの長手方向に傾斜をつけるように固定して加熱溶融することにより、パターンの上部で発生した溶融低融点金属の塊（以降、半田ボールという）は落下しながら、パターン上に多数存在する半田ボールを吸収して下部に落ちる。また、下端部で落下せずに残った半田ボールは、エアナイフ等圧力空気を吹き付けたり、あるいは振動波

を与えることにより取り除くことができる。その結果、半田ボールは一掃されて、均一形状の直線状集電電極を得ることができる。また、低融点金属は、ITOと濡れない材料が選択されるため、ITO上に低融点金属が残ることはない。

【0015】以上のように、本発明は、溶融時に電極上で発生する半田ボールを積極的に利用し、それを重力により直線状パターンに沿って動かすことで、導電ペースト上に飽和した低融点金属を取り除くことができる。このため、導電ペースト上に均一厚の厚盛りの低融点金属層を安定して形成することが可能になる。この結果、集電電極の抵抗に起因する変換効率の低下を抑えることができ、光発電素子の高効率化を達成できると共に、集電電極の機械的強度は向上して、光発電素子の信頼性向上、低コスト化を達成することができる。。

【0016】なお、本発明において、第1の導電層となる導電ペーストの種類及び第2の導電層を形成する低融点金属の種類は特に限定されるものではない。導電ペーストとしては、電極形成面と接着性が高く、低融点金属に対し濡れ性の良いものであればよい。具体的には、例えば銀ペースト、銅ペースト、ニッケルペースト、金ペースト、錫ペースト、パラジウムペースト、鉛ペースト及び上記材料を合金化、メッキ、傾斜分散させたポリマー型導電ペーストが挙げられる。また、これらポリマー型導電ペーストの他に、光発電素子の特性を大きく損なわない温度範囲で焼結可能なものであれば、焼結型ペーストを用いても良い。低融点金属は第1の導電層及び低抵抗金属よりも低融点のものであり、半田が好適に用いられ、半田においても、いわゆるSn-Pb系に限らず、Sn基系やIn基系およびPb基等の半田についても使用できることは言うまでもない。

【0017】更に、集電電極の構造も低融点金属層と導電ペースト層から成るものに限らない。例えば、導電ペースト層、低融点金属層の他に、銅、ニッケル等の低抵抗金属層を有するものについても使用できる。これにより、集電電極の一層の低抵抗化が図られ、より高い変換効率を有する光発電素子を得ることができる。

【0018】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されることはない。

【0019】（実施例1）図1は、本発明における集電電極の形成プロセスを示す概略図である。以下、工程順に太陽電池の形成方法を説明する。なお、太陽電池の電極形成面（ITO）までの作製方法は、公知の方法が用いられる。

【0020】第1工程：スクリーン印刷による導電ペーストの印刷
ステンレス紗30μm線径、300メッシュ、乳剤厚10μmのスクリーン版を用い、スクリーン印刷機によ

り、太陽電池のITO面上に、線幅200 μ m、膜厚20 μ mの直線状パターンのポリマー型Agメッキ銅ペーストを転写した。

【0021】第2工程：IR加熱炉によるキュア
200℃±20℃に調整されたIR加熱炉により、5分間の加熱を行った。なお、基材の予備加熱には、ホットプレートを用い1分の昇温を行った。

【0022】第3工程：メタル版印刷によるクリーム半田の印刷

膜厚100 μ mのメタル版を用い、前記直線状パターンとのアライメントを行ったのち、同じくスクリーン印刷機で導電ペースト上に線幅1000 μ mの直線状パターンをクリーム半田で印刷した。クリーム半田は、Sn63%Pb37%のものをを用いた。また、配合されるフラックスは、水洗浄型のものを使用した。

【0023】第4工程：太陽電池のたておき（治具への固定）

前記印刷により形成した直線状パターンに対して前記直線状パターンの長手方向に傾斜をつけて太陽電池を立てかけ、マグネット等により治具に固定した。

【0024】第5工程：リフローによる加熱溶融
第4工程で固定した太陽電池を治具ごと250℃±10℃に調整されたリフローオープンに投入し、クリーム半田を加熱溶融させた。リフロー内の温風は、太陽電池に印刷されたクリーム半田のまず最下部近くを溶融させ、順次上側のクリーム半田を溶融させて半田ボールを発生させる。最上部の半田ボールは、自身の重量により導電ペーストの印刷パターンに沿って落下し、途中発生している半田ボールを吸収し、さらに巨大化して印刷パターンの最下端部に集結する。なお、この時の落下速度は、印刷パターンと固定治具の傾きで調整することができる。また、この溶融時の半田の流動性は高いことが望ましく、そのためには、溶融温度は230℃以上であることが望ましい。

【0025】第6工程：振動による端部半田ボールの排除

溶融後、印刷パターンの下部端部に集結した溶融半田ボールを取り除くため、治具に対してバイブレーター等で振動波を送り、振動で半田ボールをはじき飛ばした。

【0026】第7工程：シャワー水洗によるフラックスの洗浄

クリーム半田に含まれているフラックスを洗浄するために、イオン交換樹脂により、余分なイオンを取り除いた純水を用いたシャワー室に太陽電池を治具ごと搬入した。なお、本実施例の洗浄水流量は、10リットル/分とした。

【0027】第8工程：温風ブローによる乾燥
約80℃の温風を太陽電池の電極面に5分程度あて、太陽電池に付着している純水を乾燥させた。

【0028】第9工程：治具の取り外し

太陽電池を治具より取り外し、治具は再び第4工程で再利用する。

【0029】以上の手順により形成した集電電極には、半田ボールはなく、幅200 μ m、厚さ80 μ mの均一形状の集電電極が得られた。また、曲げ試験を行ったところ、従来の太陽電池に比べ機械的強度が強いことが分かった。

【0030】（実施例2）以下に本発明による第2の実施例を説明する。

【0031】図2、3は、本発明における集電電極の形成プロセスを示す概略図である。以下、各工程について補足説明する。

【0032】第1工程：スクリーン印刷による導電ペーストの印刷

ステンレス紗30 μ m線径、300メッシュ、乳剤厚10 μ mのスクリーン版を用い、スクリーン印刷機により、太陽電池のITO面上に線幅200 μ m、膜厚30 μ mの直線状パターンのポリマー型銀傾斜分散銅ペースト（旭化成製6593）を転写した。

【0033】第2工程：IR加熱炉によるキュア
200℃±20℃に調整されたIR加熱炉により、5分間の加熱を行った。なお、基材の予備加熱には、ホットプレートを用い1分の昇温を行った。

【0034】第3工程：スクリーン印刷によるクリーム半田の印刷

ステンレス紗50 μ m線径、80メッシュ、乳剤厚30 μ mのスクリーン版を用い、前記パターンとのアライメントを行ったのち、同じくスクリーン印刷機で導電ペースト上に線幅1000 μ mの直線状パターンをクリーム半田で印刷した。クリーム半田は、Sn63%Pb37%のものをを用いた。また、配合されるフラックスは、無ハロゲンの水洗浄型のものを使用した。

【0035】第4工程：コンベヤーオープンによる加熱溶融

図3に示される2本のレールを有するコンベヤーオープンに、前記レールと直線状電極パターンが交差するように、太陽電池をコンベヤーに固定した。コンベヤーの2本のレールは、太陽電池をマグネット等で吸着する仕組みになっており、更に加熱部においては直線状パターンが傾斜する構造になっている。この加熱部でクリーム半田は加熱溶融させられる。レールの下段側にはホットプレートがあり、太陽電池に印刷されたクリーム半田はホットプレート近くから溶融を始め、順次上側のクリーム半田を溶融させて半田ボールを発生させる。最上部の半田ボールは、自身の重量により導電ペーストの印刷パターンに沿って落下し、途中で発生した半田ボールを吸収し、さらに巨大化して印刷パターンの最下端部に集結する。なお、この時の落下速度は、2本のレールの落差で調整することができる。また、加熱溶融時、半田の流動性は高いことが望ましく、そのためには、溶融温度は2

30℃以上であることが望ましい。

【0036】第5工程：エアナイフによる端部半田ボールの排除

溶融後、印刷パターン下部に集結した溶融半田ボールを取り除くため、真上から真下に強力な熱風流を発生させ、その空気圧によって、半田ボールをはじき飛ばした。

【0037】第6工程：シャワー水洗によるフラックスの洗浄

クリーム半田に含まれているフラックスを洗浄するために、イオン交換樹脂により、余分なイオンを取り除いた純水を用いたシャワー室に太陽電池をコンベヤーで搬入した。

【0038】第7工程：温風ブローによる乾燥

約80℃の温風を太陽電池の電極面に5分程度あて、太陽電池を付着している純水を乾燥した。

【0039】以上の工程により、実施例1と同様に、均一形状で厚盛りの集電電極が得られた。

【0040】また、本実施例によれば、コンベヤー自身により、落差を発生させるために、太陽電池の固定に治具を必要としない。そのため、実施例1に対して、工程をより短縮できる。

【0041】（実施例3）本実施例では、図4に示すように、導電ペースト層、半田層、金属層からなる集電電極を形成した。図5は、本実施例の工程を示す概略図であり、以下各工程について説明する。

【0042】第1工程：スクリーン印刷による導電ペーストの印刷

ステンレス紗30μm線径、300メッシュ、乳剤厚10μmのスクリーン版を用い、スクリーン印刷機により、太陽電池のITO面上に線幅150μm、膜厚20μmの直線状パターンのポリマー型ニッケルペーストを転写した。

【0043】第2工程：IR加熱炉によるキュア

200℃±20℃に調整されたIR加熱炉により、5分間の加熱を行った。なお、基材の予備加熱には、ホットプレートを用い、1分の昇温を行った。

【0044】第3工程：メタル版印刷によるクリーム半田の印刷

膜厚100μmのメタル版を用い、前記パターンとのアライメントを行ったのち、同じくスクリーン印刷機で導電ペースト上に線幅1000μmの直線状パターンをクリーム半田で印刷した。クリーム半田にはSn63%Pb37、フラックスはハロゲン含有率0.2%の水洗浄型のものを用いた。

【0045】第4工程：太陽電池の治具への固定

図5に示す多数の溝を有する治具に、溝と電極パターンのアライメントをとって、太陽電池を固定した。

【0046】第5工程：銅ワイヤーの布線

多数の溝にそって、線径100μmの銅ワイヤーを電極

パターン上に布線し、接着剤を用いて治具にワイヤーを仮固定した。

【0047】第6工程：コンベヤーオープンによる加熱溶融

図3に示される2本のレールを有するコンベヤーオープンに対して、前記レールと直線状電極パターンが交差するように、太陽電池を治具ごとコンベヤーに固定する。コンベヤーの2本のレールは、治具をマグネット等で吸着する仕組みになっており、更に加熱部において落差をもうけた。ここで、クリーム半田は、加熱溶融させられる。レールの下段側にはホットプレートがあり、太陽電池に印刷されたクリーム半田はホットプレート近くから溶融を始め、順次上側のクリーム半田を溶融させて半田ボールを発生させる。最上部の半田ボールは、自身の重量により導電ペーストの印刷パターンに沿って落下し、途中で発生した半田ボールを吸収し、さらに巨大化して印刷パターンの最下端部に集結する。なお、この時の落下速度は、2本のレールの落差で調整することができる。また、加熱溶融時、半田の流動性は高いことが望ましく、そのためには、溶融温度は230℃以上であることが望ましい。

【0048】第7工程：エアナイフによる端部半田ボールの排除

溶融後、印刷パターンの端部に集結した溶融半田ボールを取り除くため、真上から真下に強力な熱風流を発生させ、その空気圧によって、半田ボールをはじき飛ばした。

【0049】第8工程：シャワー水洗によるフラックスの洗浄

クリーム半田に含まれているフラックスを洗浄するために、イオン交換樹脂により、余分なイオンを取り除いた純水を用いたシャワー室に太陽電池をコンベヤーで搬入した。

【0050】第9工程：温風ブローによる乾燥

約80℃の温風を太陽電池の電極面に5分程度あて、太陽電池に付着している純水を乾燥した。

【0051】第10工程：ワイヤーのカット及び治具の取り外し

太陽電池の両端部でワイヤーを切断し、太陽電池を治具から取り外す。取り外された治具は、接着剤を除去後第4工程で再利用される。

【0052】以上により作製された集電電極は、実施例1及び2と同様に均一形状であり、また、抵抗値は実施例1及び2に比べ更に小さくなった。

【0053】本実施例により、半田層の上に更に低抵抗な金属層を設けることができるため、さらに集電電極の低抵抗化が達成でき、光発電素子の更なる高効率化を図ることができる。

【0054】

【発明の効果】以上述べたように、本発明により、均

一、微細、低抵抗、及び機械強度の高い集電電極を安定して形成することが可能になる。その結果、高変換効率、低コスト化、高信頼性の光発電素子を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による第1の実施例を示す概略図である。

【図2】本発明による第2の実施例を示す概略図である。

【図3】第2の実施例に用いるコンベヤーオープンを示す概略図である。

【図4】導電ペースト層と半田層、及び金属層からなる集電電極を有するアモルファス太陽電池の切断断面図である。

【図5】本発明による第3の実施例を示す概略図であ *

＊る。

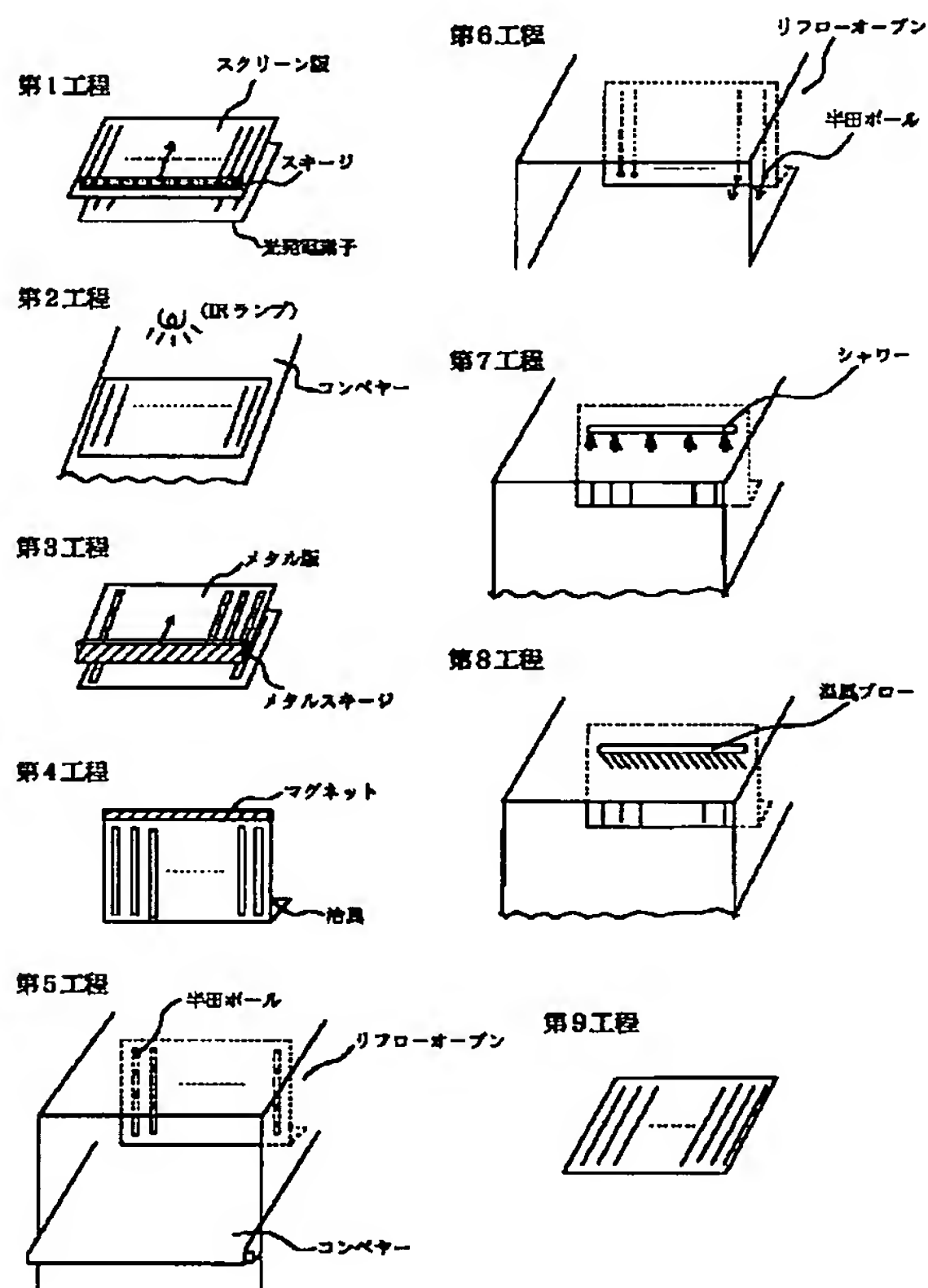
【図6】従来のアモルファス太陽電池を示す切断断面図である。

【図7】導電ペースト層と半田層からなる集電電極を有するアモルファス太陽電池の切断断面図である。

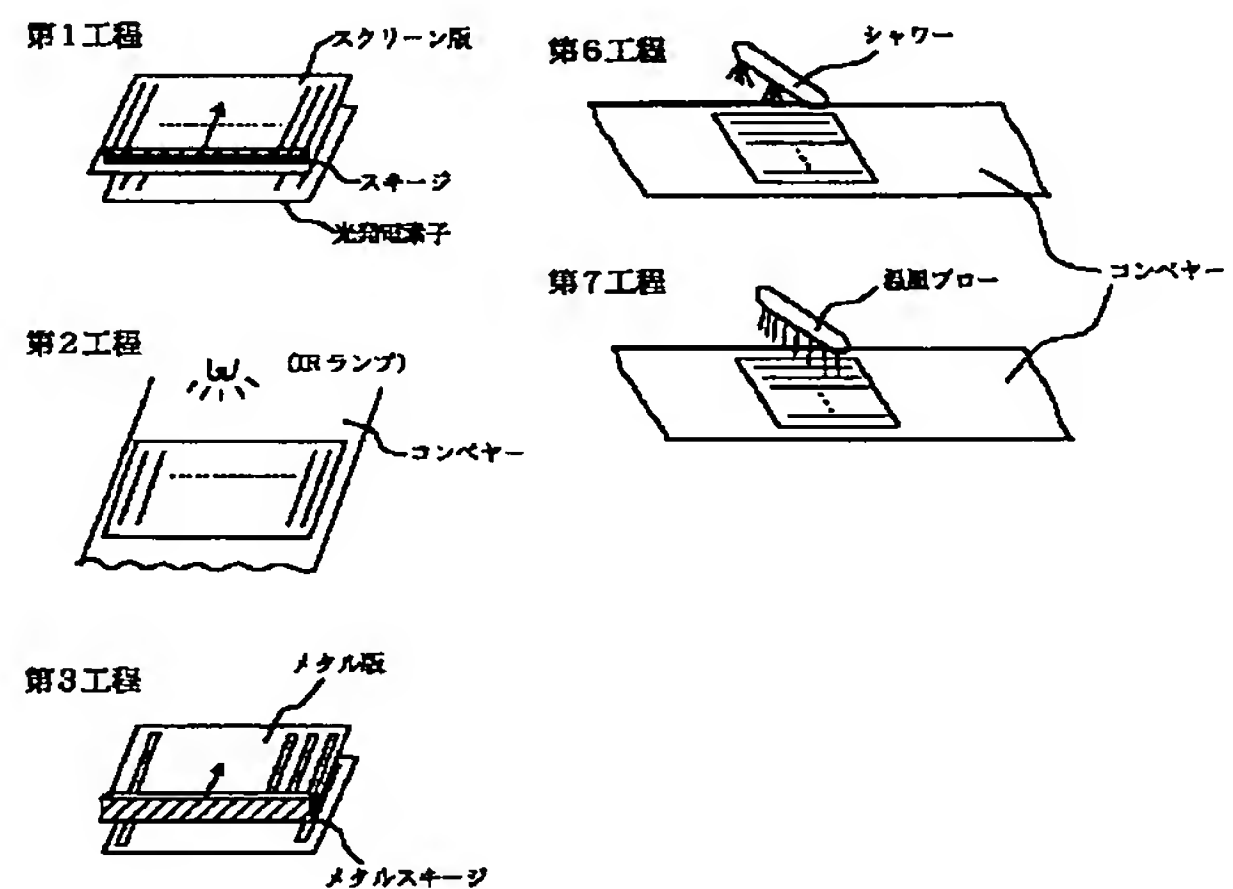
【符号の説明】

- 401、701 半田層、
- 402、702 導電ペースト層、
- 403 金属層、
- 404、602、704 透明導電膜、
- 601 集電電極、
- 603 アモルファスシリコン層、
- 604 反射層、
- 605 ステンレス板（基材）、
- 703 半田ボール。

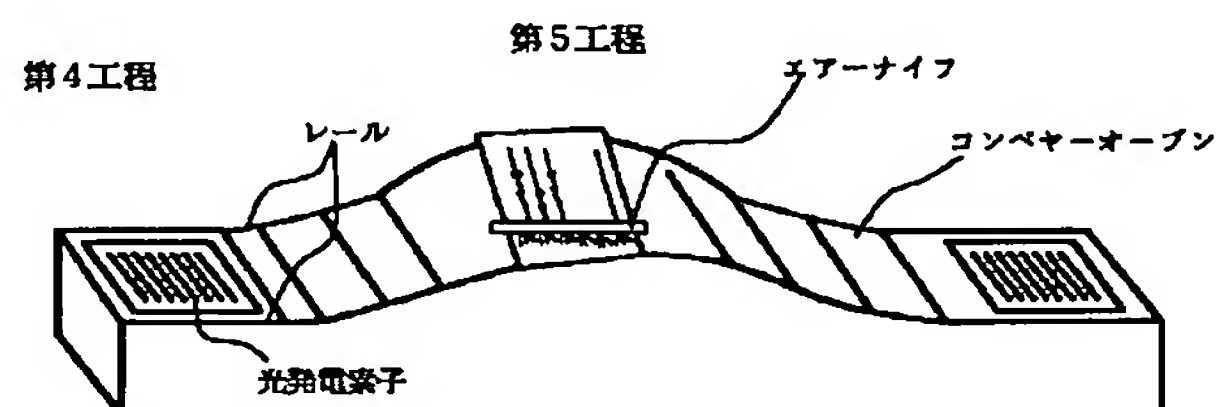
【図1】



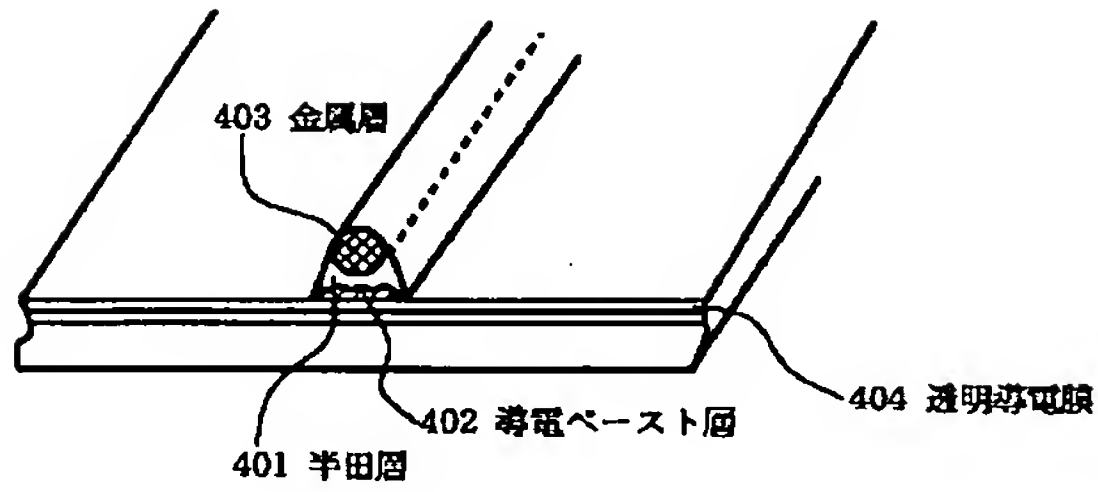
【図2】



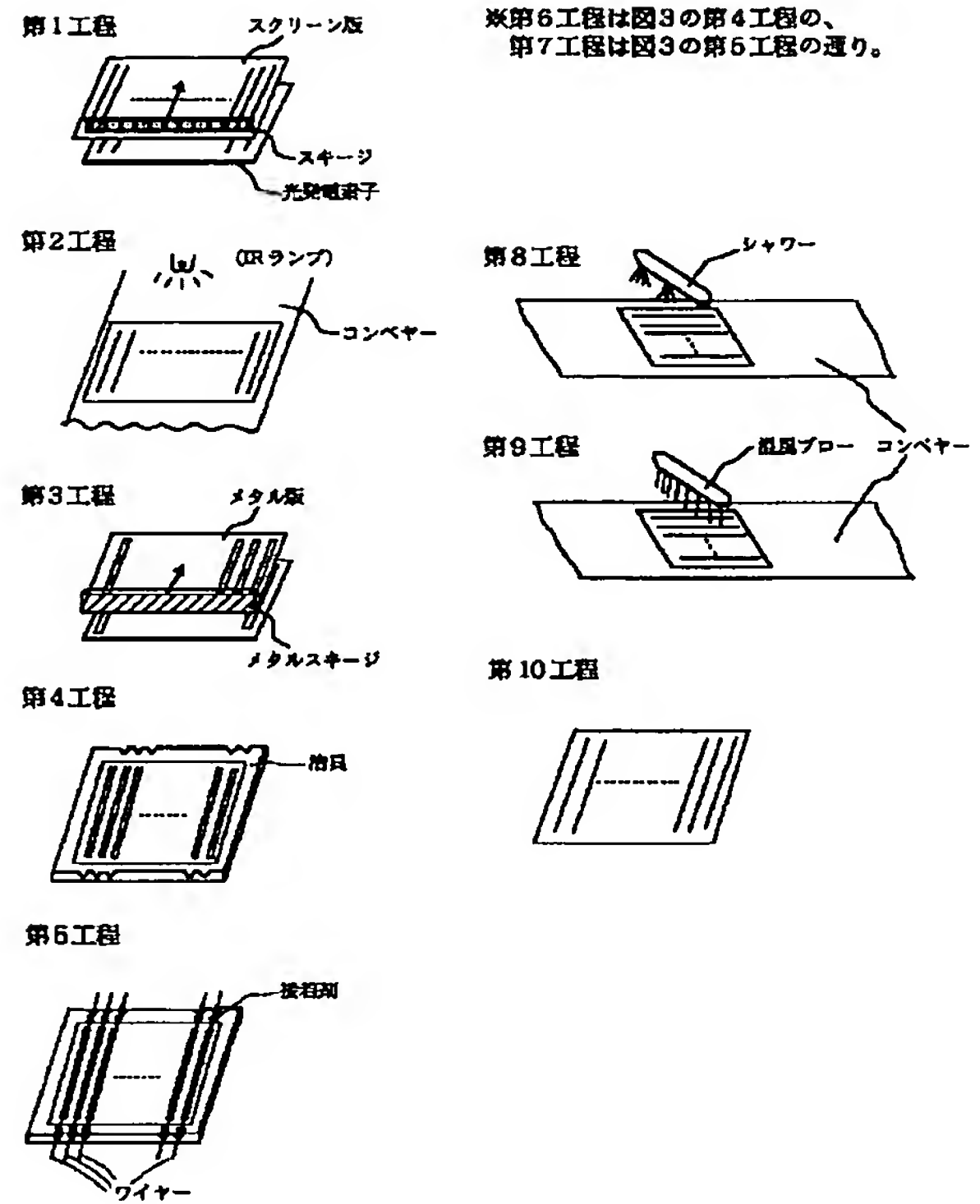
【図3】



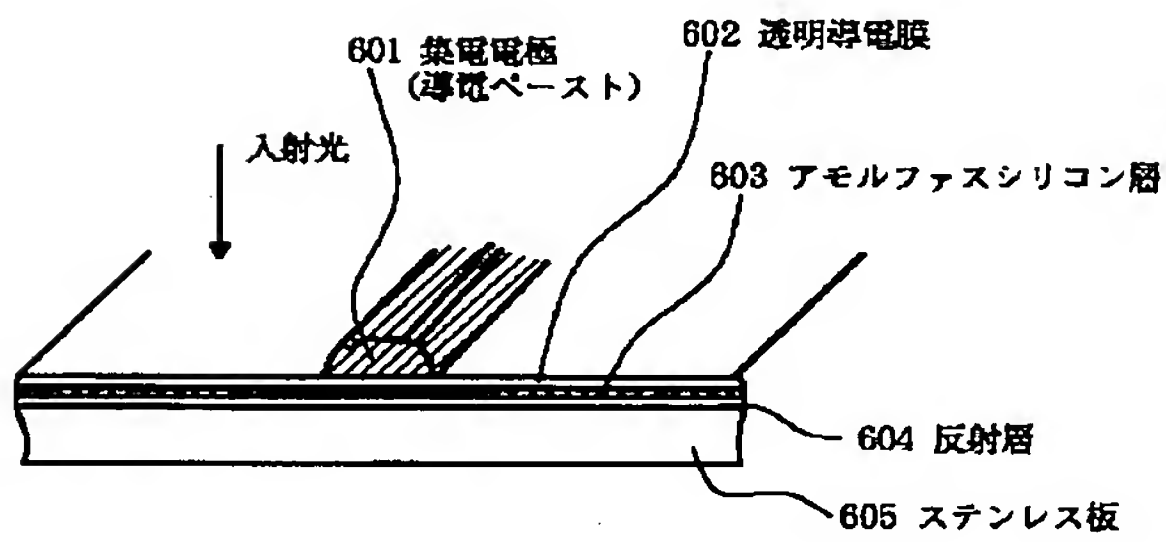
【図4】



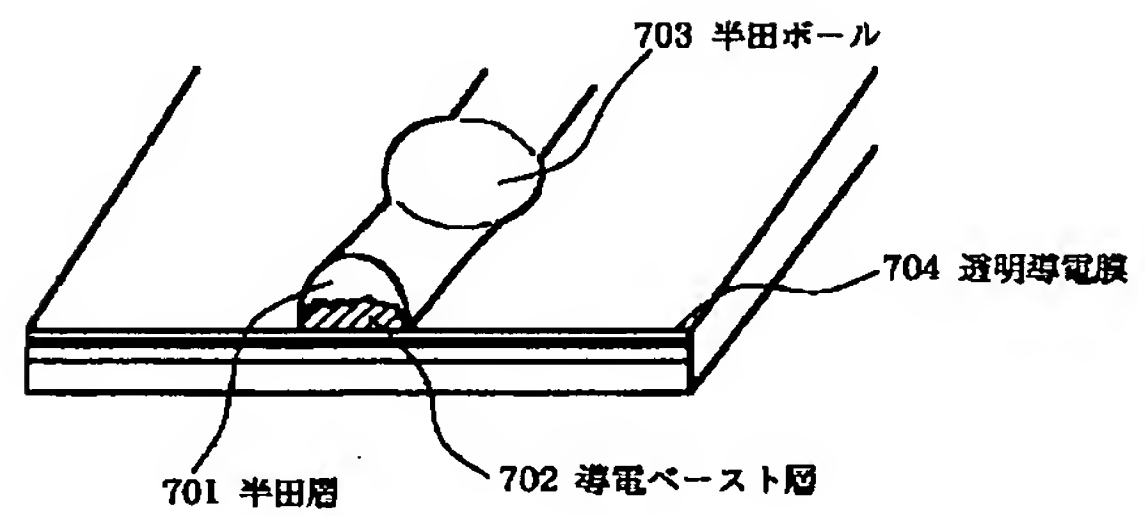
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 都築 幸司
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内